

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 9 月 29 日 (29.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/090520 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C09K 19/54, 奈川県南足柄市狩野 4 4 5 富士フィルム第 9 ア  
G02F 1/13, 1/1334, 1/1343 パート B-2 1 8 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004481 (74) 代理人: 下田 昭 (SHIMODA, Akira); 〒1040031 東京  
都中央区京橋 3-3-4 京橋日英ビル 4 階 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 15 日 (15.03.2005) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
(25) 国際出願の言語: 日本語 BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
(26) 国際公開の言語: 日本語 ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,  
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (30) 優先権データ:  
特願 2004-079563 2004 年 3 月 19 日 (19.03.2004) JP  
特願 2004-192448 2004 年 6 月 30 日 (30.06.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立  
行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND  
TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県  
川口市本町 4-1-8 Saitama (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 菊池 裕嗣  
(KIKUCHI, Hirotsugu) [JP/JP]; 〒8150075 福岡県福  
岡市南区長丘 1-6-2 3-6 0 2 Fukuoka (JP). 梶山  
千里 (KAJIYAMA, Tisato) [JP/JP]; 〒8120053 福岡県  
福岡市東区箱崎 1-2 8-1 Fukuoka (JP). 長村 利彦  
(NAGAMURA, Toshihiko) [JP/JP]; 〒8130036 福岡県  
福岡市東区若宮 5-3-3 3-1 0 5 Fukuoka (JP). 久  
門 義明 (HISAKADO, Yoshiaki) [JP/JP]; 〒2500126 神
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護  
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,  
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,  
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,  
IE, IS, IT, LI, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 液晶表示素子

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a liquid crystal display device that does not need any surface aligning treatment, realizes striking increase of a response speed of movie display and is free from any light leakage (produce dark field) at black display. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] There is provided a liquid crystal display device comprising a pair of transparent substrates and, interposed therebetween, a polymer stabilized blue-phase liquid crystal. The liquid crystal display device utilizing the polymer stabilized blue-phase liquid crystal exhibits a large birefringence change upon application of an electric field to cell substrate in an in-plane direction. The polymer stabilized blue-phase liquid crystal is composed of a low-molecular liquid crystal capable of developing a blue phase between cholesteric phase and isotropic phase and a polymer network created in the low-molecular liquid crystal. Further, by optimizing the type and amount of chiral dopant added to the liquid crystal, there can be provided a liquid crystal display device that is free from any light leakage (produce dark field) at black display.

(57) 要約: 【課題】 表面配向処理を不要とし、動画表示の応答速度が著しく向上し、黒表示時に光漏れのない (暗視野を与える) 液晶表示素子を提供する。【解決手段】 一對の透明基板に挟持された高分子安定化ブルー相液晶から成る液晶表示素子である。高分子安定化ブルー相液晶を用いた液晶表示素子は、セル基板に対して面内方向に電界を印加することによって大きな複屈折変化を示す。高分子安定化ブルー相液晶は、コレステリック相と等方相の間で青色相を発現し得る低分子液晶と、該低分子液晶中に形成された高分子ネットワークとから成る。更に液晶に添加するカライルドーパントの種類と量を最適化することにより黒表示時に光漏れのない (暗視野を与える) 液晶表示素子とすることができる。

WO 2005/090520 A1

## 明 細 書

### 液晶表示素子

### 技術分野

- [0001] この発明は、高分子安定化ブルー相液晶を同一面スイッチング(IPS)方式に用いた液晶表示素子に関する。

### 背景技術

- [0002] 液晶表示素子は光情報処理分野で広く用いられている。従来の液晶表示方式には、TN、STN、IPS、VA(MVA)、OCBなどがあるが、いずれも予め制御された液晶分子の配向を電界を印加させることにより異なる配向状態に変化させ、透過する光の偏光方向や偏光状態を変化させ、この変化を偏光板などで明暗のコントラストに変換させて表示を行うのが一般である。

これら従来の液晶表示方式は、いずれも液晶分子の配向を制御するための表面配向処理を必要とする。特にVA(MVA)を除く方式はラビング処理を必要とする。ラビングは、液晶と接する基板表面に塗布された配向膜表面を布等でこする操作であり、歩留まりの低下に伴うコスト高や表示品質の低下の原因となっている。また、上記いずれの方式もネマチック液晶を用いるため応答時間が短くて10ミリ秒程度であり、テレビでの動画表示に限界があった。

- [0003] 近年、液晶表示素子用の液晶としてカイラルネマチック液晶が開発されているが(特許文献1、2等)、本発明者らは、上記の課題を解決するために、従来のネマチック液晶に代えて、高分子安定化ブルー相液晶を開発した(特許文献3)。この高分子安定化ブルー相液晶は、ブルー相のもつ高速応答性を失うことなくその発現温度範囲を高分子によって著しく高めた新規材料である。高分子安定化ブルー相は、電界無印加状態で光学的に等方性であるため、配向を制御する必要がない。電界ゼロで複屈折ゼロ、電界印加で複屈折が誘起される現象を利用する新規な方式で表示を行う。その応答時間は100 $\mu$ 秒程度であるため従来の液晶表示素子よりも格段に応答が速い。

一方、液晶画面の大型化や高品質化に対応するために、同一面スイッチング(IPS)

が開発されている(非特許文献1、特許文献4等)。この方式は、基板に平衡面に電界をかける方式であるが、この方式に適用する液晶材料が求められていた。

[0004] 特許文献1:特開2003-295225

特許文献2:特開2001-316346

特許文献3:特開2003-327966

特許文献4:特開平9-269497

非特許文献1:Appl. Phys. Lett. 67(26), 395-3897 (1995)

#### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、同一面スイッチング(IPS)方式に対応した液晶表示素子であって、表面配向処理を不要とし、従来の液晶表示素子において動画表示で不十分だった応答速度を著しく向上させることが可能な液晶表示素子を提供する。また、高分子安定化ブルー相液晶(BP)をLCD素子として応用する際、BPの構造に起因した可視光波長領域での選択反射は、黒表示時の光漏れの原因となる。本発明は、黒表示時に光漏れの少ない(暗視野を与える)液晶表示素子を提供する。

#### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、高分子安定化ブルー相液晶(特許文献2)を用いた液晶表示素子が、セル基板に対して面内方向に電界を印加することによって大きな複屈折変化を示し、表示素子として大きな可能性があることを見出し、更に、液晶に添加するカライルドーパントの種類と量を最適化することにより黒表示時に光漏れの少ない(暗視野を与える)液晶表示素子とすることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0007] 本発明の液晶表示素子は、同一面スイッチング(IPS)方式に対応液晶画面の大型化や高品質化に適する。また、高分子安定化ブルー相液晶を用いるため、配向制御のための表面配向処理が不要であり、従来の表示素子で不可欠だった基板表面への配向膜の塗布-乾燥-熱キュア-ラビングなどの配向処理-洗浄-乾燥といったプロセスを全て省略でき、このプロセスが原因となっていた、ほこりや微粒子などの異物の混入、静電気の発生、傷の発生などによる歩留まりの低下や表示機能の低下が回

避できる。また、従来の液晶表示素子ではネマチック液晶の配向状態の変化を基本原理とするため本質的に応答時間に限界があり、競合技術であるプラズマパネルやELなどに比べ動画表示機能に劣っていたが、高分子安定化ブルー相では100  $\mu$  秒程度の応答が可能であるためこの問題も解決できる。

また、液晶に添加するカライルドーパントの種類と量を最適化することにより、液晶の回折波長を可視光領域(380〜750 nm)外に制御することが可能になり、その結果、このような高分子安定化ブルー相液晶を用いた液晶表示素子は、黒表示時に光漏れのない(暗視野を与える)ことが可能になった。

[0008] 即ち、本発明は、一対の透明基板に挟持された高分子安定化ブルー相液晶から成る液晶表示素子であって、該高分子安定化ブルー相液晶がコレステリック相と等方相の間で青色相を発現し得る低分子液晶と該低分子液晶中に形成された高分子ネットワークとから成り、電界を該基板に平行に印加することを特徴とする液晶表示素子である。この電界は一方の基板面に相互に組み込まれた櫛歯型の2つの電極により印加されることが好ましい。実際には、前記2つの電極の一方を薄膜トランジスタ(TFT)のソース電極とし、他方を共通電極として、TFT動作によって前記電界をON-OFFすることが実用的な方法となる。即ち、この電界を、一方の基板面内にTFTと共通電極を組み込み、前記TFTのオン・オフによって、入力信号に応じた電界としてTFT電極と共通電極の間に印加することが好ましい。

更に、この液晶表示素子において、前記高分子安定化ブルー相液晶がカライルドーパントを含み、該高分子安定化ブルー相液晶に対するカライルドーパントの量が、該高分子安定化ブルー相液晶の回折波長が可視領域(380〜750nm)外であるように調整されることが好ましい。

[0009] また、本発明は、コレステリック相と等方相の間で青色相を発現し得る低分子液晶と、該低分子液晶中に形成された高分子ネットワークであって非液晶性のモノマーが架橋剤とともに重合することにより形成された高分子ネットワークとから成る複合系液晶組成物の青色相から構成された高分子安定化ブルー相液晶であって、該高分子安定化ブルー相液晶がカライルドーパントを含み、該高分子安定化ブルー相液晶に対するカライルドーパントの量が、該高分子安定化ブルー相液晶の回折波長が可視

領域(380〜750nm)外であるように調整されたことを特徴とする高分子安定化ブルー相液晶である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0010] 本発明の光学変調素子是一对の透明基板に挟持された高分子安定化ブルー相液晶から成る。

透明基板としてガラス、プラスチックフィルム、光学結晶等を用いることが出来る。

これら一对の基板間の距離は通常2〜100  $\mu\text{m}$ である。

印加する電界は通常1000〜100000V/cmである。電界は、実質的に基板に対し平行(又は表示方向に垂直)であればよい。

電界の印加方法に特に制限はないが、一方の基板面に櫛歯型の電極2つを相互に組み込む構造が簡便である。この櫛歯型電極当り、櫛歯の数は約2〜100個、長さ約1〜10000  $\mu\text{m}$ 、幅約1〜50  $\mu\text{m}$ 、櫛歯間距離約1〜100  $\mu\text{m}$ が好ましい。

[0011] 本発明の光学変調素子の構造の一例を図3に示す。

この構造においては、基板に櫛歯型の電極2つを同一面内にを相互に組み込むように付け、それらに電圧を印加することで櫛歯に対して垂直に、基板面に平行に電界を印加する。もう一方の基板は電極のないガラス板で薄膜などのスペーサーを介してサンドイッチする。そうするとスペーサー厚のギャップが基板間にでき、そのギャップに液晶材料を注入する。

向かい合った二つの櫛歯電極に電圧を印加すると、電界方向すなわち櫛歯線に垂直方向を光軸とする一軸の屈折率異方性が生じる。予め、二枚の偏光板の間にセルを置き、各偏光板の偏光軸を直交させ(いわゆるクロスニコル状態)、電界方向をそれぞれの偏光軸に対して45度にすれば、電界ゼロで透過率ゼロ(複屈折ゼロなので)、電界印加で光透過(複屈折が生じたセルが波長板のように作用するため)となる。したがって、電圧ON-OFFで明-暗のコントラストをつけることができる。セルのリターデーション(=複屈折×セルの厚み)が透過光の波長の半分になれば、透過率最大になる。

[0012] 本発明の高分子安定化ブルー相液晶は低分子液晶と高分子ネットワークとから成る。

高分子ネットワークを形成するのに用いられるモノマーは、非液晶性モノマー及び液晶性モノマーのいずれでもよいが、非液晶性のモノマーの方が液晶性モノマーより効果的である。

非液晶性のモノマーは、光重合又は熱重合によって重合することができるモノマーであって、棒状の分子構造(例えば、ビフェニル基又はビフェニル・シクロヘキシル基等の末端にアルキル基、シアノ基、フッ素などが付いたような分子構造)を有しないモノマーを指称し、例えば、分子構造中にアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、エポキシ基、フマレート基、シンナモイル基等の重合性基を含むモノマーが挙げられるが、これらに限られるものではない。

非液晶性のモノマー以外のモノマーとして、フェニル基やシクロヘキシル基などを含む棒状や板状の骨格を有しそれ自身で液晶性を示すか他の分子との混合により液晶相を示すような液晶性モノマーが挙げられる。

また重合基を複数有するようなモノマーを用いてもよい。

[0013] 非液晶性モノマーとして好ましい例は、分子構造中にアクリロイル基又はメタクリロイル基を含むアクリレート系モノマーであり、特に好ましいのは、側鎖としてアルキル基を有する枝分かれ構造のアクリレート系モノマーである。アルキル基は、一般に、炭素数1〜4のアルキル基であり、このようなアルキル基から成る側鎖をモノマー単位当たり少なくとも1個有するモノマーを用いる。アクリレート系モノマーの好適な例としてはシクロヘキシルアクリレートなど、また、側鎖としてアルキル基を有するアクリレート系モノマーの好適な例としては、2-エチルヘキシルアクリレート、1, 3, 3-トリメチルヘキシルアクリレートなどを挙げることができる。

[0014] このモノマーが、架橋剤とともに重合に供されることにより、高分子ネットワークが形成される。この架橋剤は、液晶性又は非液晶性の化合物のいずれでもよく、用いたモノマーに対応してそのモノマー分子間を結合して網状構造を形成し得るような反応性部位を有するものを使用すればよい。例えば、本発明の好ましい態様に従いモノマーとしてアクリレート系モノマーを用いる場合には、架橋剤として液晶性のジアクリレートモノマーを使用することもできる。

[0015] 一方、低分子液晶は、コレステリック相(カイラルネマチック相)と等方相の間で青色

相を発現し得るものであり、好ましくは、細長く棒状の幾何学形状の分子からなるサーモトロピック液晶であり、液晶表示素子用に開発されている各種液晶材料を使用することもできる。このような低分子液晶は、ビフェニル、ターフェニル、ビフェニル・シクロヘキシル等の分子構造を含み、不斉原子の存在によりそれ自身がカイラリティー（キラリティー）を有するか、又は、カイラルな物質（カイラルドーパント）が添加されることにより、コレステリック相（カイラルネマチック相）を発現し得る物質であって、そのコレステリック相（カイラルネマチック相）におけるらせんのピッチ長が約500nm以下となるようなものから選ばれる。これらの低分子液晶は、一般に、複数の種類を混合して使用することが好ましい。

- [0016] カイラルドーパントは、液晶にねじれ構造を生じさせるものであり、例えば、実施例で使用したZLI-4572やCB15（図1）、furo[3,2-b]furan構造を有する誘導体（図2(a)-(h)）等が挙げられる。

通常、カイラルドーパントはTNモードのねじれ構造を安定化させたり、コレステリック相やキラルスメクチック相などのヘリカル相を誘起させるために添加剤として用いる。本発明の場合、通常のものより短いピッチ長が好ましいので、Helical Twisting Power(HTP)が大きいものを高濃度で添加することが好ましい。従って、HTPが大きく液晶に対して溶解性の高いカイラルドーパントが好ましい。

- [0017] 高分子安定化ブルー相液晶の青色相は、低分子液晶中にモノマーと架橋剤を分散させ、青色相が保持されている温度で重合反応を行うことによって得られる。

重合は、熱重合及び光重合のいずれでも行うことができるが、熱重合の場合は、青色相が保持される温度と重合温度（加熱温度）とが重なる範囲に限界があり、また、高分子ネットワークの形態が加熱により変化する可能性もあるので、紫外光を用いる光重合によるのが好ましい。また、重合に際しては、重合速度を速めるために、低分子液晶中に、モノマー、カイラルドーパント、架橋剤に加えて重合開始剤も分散させておくことが好ましい。光重合開始剤としては、アセトフェノン系、ベンゾフェノン系、ベンゾインエーテル系、チオキサントン系などの各種の開始剤が使用可能であり、具体的には、2, 2'-ジメトキシ-2'-フェニルアセトフェノンなどが例示できる。

- [0018] 高分子安定化ブルー相液晶に対するカイラルドーパントの量を、高分子安定化ブ

ルー相液晶の回折波長が可視領域(380～750nm)外とする調整は、例えば、以下の手順で行うことができる。

- (1) 適当量のカライルドーパントを加えた高分子安定化ブルー相液晶を用意する。
- (2) この液晶表面を回折格子分光器(例えば、日本分光社製・顕微紫外可視光度計 MSV-350 )を用いて常法に従って回折波長を測定する。
- (3) この回折波長が可視領域外となるカライルドーパントの量を決定する。

このようにして測定したカライルドーパントの量は、カライルドーパントのHTP(Helical Twisting Power)に依存し、カライルドーパントと液晶の種類によって異なる。例えば、液晶がJC1041-XXでありカライルドーパントがZLI-4572の場合にはZLI-4572の量は約6～10モル%、同じくカライルドーパントがCB15の場合にはCB15の量は約85～95モル%である。

以下、実施例にて本発明を例証するが本発明を限定することを意図するものではない。

#### 実施例 1

- [0019] 液晶としてフッ素系混合液晶であるJC1041-XX (チッソ)、4-cyano-4'-pentylbiphenyl(5CB) (Aldrich)及びカイラル剤としてZLI-4572 (Merck)を加熱混合した。各比率は、下表にあるように47.2/47.2/5.6 (mol%)とした。その混合液中に高分子ネットワークを形成させるための光重合性モノマーとして一官能性の2-ethylhexyl acrylate (EHA) (Aldrich)及び二官能性のRM257 (Merck)を加えた。モノマーの組成比は、表1の通りEHA/RM257=70/30(mol%)とした。さらに、光重合開始剤には2,2-dimethoxyphenylacetophenone(DMPAP) (Aldrich)を加え均一な溶液とした。混合溶液中のモノマーの含有率を $\alpha$ とし、 $\alpha$ は4～15mol%で種々変化させた。DMPAPは、混合モノマーに対して5 mol%となるように調製した。

[表1]

Sample	Monomer		Photoinitiator	Liquid Crystal		
	EHA	RM257	DMPAP	JC1041-XX	5CB	ZLI-4572
Molar ratio / mol%	70	30		47.2	47.2	5.6
Composite	$\alpha$ mol%		0.05 $\cdot\alpha$ mol%	(100-1.05 $\cdot\alpha$ ) mol%		



[0020] 基板表面に電極間 $50\mu\text{m}$ の櫛歯型ITO電極(ITO電極抵抗値: $100\Omega$ )を形成した厚み $1.1\text{mm}$ のガラス基板(E.H.C. Co., Ltd.)と電極を形成していない厚み $1.1\text{mm}$ のガラス基板を用いサンドイッチ型ガラスセルを作製した。セル厚はスペーサーを介し $25\mu\text{m}$ とした。

上記混合液を等方相の状態、このガラスセル中に毛管現象を利用して注入した。調製した混合液において発現した液晶相は、高温側からBPII、BPI及びカイラルネマチック相であった。ガラスセルの温度を複合系がBPIを発現する温度領域で一定に保持し、照射強度 $1.5\text{mW cm}^{-2}$ ( $365\text{nm}$ )の紫外光を照射することで高分子安定化ブルー相を調製した。

紫外光照射の手順は、照射時間/照射回数の順に $1\text{s}/5$ 回、 $2\text{s}/2$ 回、 $3\text{s}\cdot 5\text{s}\cdot 15\text{s}\cdot 30\text{s}\cdot 30\text{min}/1$ 回とし、照射間隔を $10\text{s}$ とした。液晶相の同定は偏光顕微鏡観察より行った。偏光顕微鏡はECLIPSE E600W (Nikon Co., Ltd.)を用い、直交ニコル下で観察を行った。

[0021] 図4に、高分子安定化ブルー相液晶( $\alpha = 6.3\text{mol}\%$ )の青色相の光学リターデーション(=複屈折 $\times$ セルの厚み)に対する電界の影響を示す。縦軸は、 $293\text{K}$ における基板面に垂直方向の $632\text{nm}$ の光の透過度を示す。電界により誘導される光学リターデーションの大きさは、Kerr効果のように、電界の二乗に比例して増加している。Kerr効果は電界誘起複屈折の一種を示し、複屈折 $\Delta n = (\text{Kerr係数}) \times (\text{波長}) \times (\text{電界の二乗})$ となる。図4の傾きからKerr係数を計算すると、 $3.7 \times 10^{-10}\text{V}^{-2}\text{m}$ となり、ニトロベンゼンのKerr係数の約180倍になる。これは、光学等方性材料としては異常に高い値である。光透過率は光学リターデーションが光の波長の半分であるときに最大となる。通常このような系で光学リターデーションを透過光の波長の半分とするには高電圧を必要とするが、本発明の液晶表示素子の高分子安定化ブルー相液晶のように屈折率が大きく誘電異方性が大きい液晶を用いるとこのような条件を容易に達成することができる。

[0022] 図5は、応答時間に対する温度の影響を示す。(a)は立上がり時間、(b)は減衰時間を示す。応答時間は、電圧を印加した瞬間と切った瞬間の透過率の変化を緩和関数にフィッティングして求めた。試料溶液中のモノマーの含有率 $\alpha$ は $6.3\sim 15.0\text{mol}\%$

の範囲とした。応答時間の分布因子は0.4～0.6であった。応答時間は立上がり時間及び減衰時間共に $\alpha$ が大きい程速く、293.5Kにおける立上がり時間は105  $\mu$ s、減衰時間は18  $\mu$ sであった。この減衰時間は325.5Kにおける低分子青色相の減衰時間と同等である。また高温域の減衰時間は10<sup>-6</sup>s程度である。このような応答時間は従来の液晶表示素子と比べると極めて速い。

- [0023] 図6は、光重合性モノマーの分率( $\alpha$ )を6.5 mol%として調製した高分子安定化BPの電界存在下における反射スペクトルである。測定は298 Kで行った。480 nm近傍に観測されたBP格子の(110)回折ピークは電界印加後も顕著に観測された。

## 実施例 2

- [0024] 発現するBPの回折波長を380 nm以下に制御するため、(JC1041-XX/5CB/ZLI-4572)混合液晶にカイラル剤CB15 (Aldrich)を導入した。調製した(光重合性モノマー/液晶)複合系における各試料の組成を表2に示す。

- [0025] [表2]

Sample	Monomer		Photoinitiator	Liquid Crystal			
	EHA	RM257	DMPAP	JC1041-XX	5CB	ZLI-4572	CB15
Molar ratio / mol%	70	30		37.2	37.2	5.6	20
Composite	6.5 mol%		0.33 mol%	93.2 mol%			

- [0026] 図7は、(光重合性モノマー/液晶)複合系における反射スペクトルの温度依存性を示す。観測光源(365 nm)による光重合性モノマーの重合開始を防ぐため、スキャン波長領域を700～375 nmとした。反射スペクトルより、複合系におけるBPの発現温度範囲が2.5 K程度であることが明らかとなった。

図7の挿入図は複合系が(a)ブルー相(BP)及び(b)カイラルネマチック相又はコレステリック相(N\*)を発現する温度における偏光顕微鏡観察像である。発現したBPの回折波長が380 nm以下であったため、偏光顕微鏡像はBP発現領域においても(a)暗視野となった。混合液晶単独の系と同様、低温領域においてN\*に起因する(b)focal-conic組織が観測された。

- [0027] 得られた知見に基づき、光重合により高分子安定化BPを調製した。発現するBPの光学組織が偏光顕微鏡観察で確認できないため、観測されたBP/N\*相転移温度が

ら2 K高温側で紫外光を照射した。照射様式は実施例1と同様とした。

図8は、調製した(高分子ネットワーク/液晶)複合系における反射スペクトルの温度依存性である。BPが発現していることを示す顕著な反射ピークが幅広い温度領域で観測された。

観測された回折波長は370nm近傍であり、図6(回折波長480nm)と比較すれば、カライルドーパントを最適化することにより、回折波長を紫外域に移動させることができたことが分かる。296.5 Kにおける偏光顕微鏡像は暗視野であった。

[0028] 図9は、調製した高分子安定化BPの電界印加前後における偏光顕微鏡観察像を示す。観察は293 Kで行った。印加電界として、周波数100 kHz、 $4.9 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ の正弦波交流電界を用いた。電界無印加時(a)、入射光の偏光状態は光学的に等方性である高分子安定化BPを通過後も変化しないため偏光顕微鏡像は暗視野となった。電界印加後(b)、電極間の高分子安定化BPに複屈折が誘起されたことを示す透過光量の著しい増大が観測された。

[0029] 図10は単色光源(530 nm)を用い測定したリタデーションを、印加電界の二乗に対してプロットしたものである。測定は293 Kで行った。図10の傾きからKerr係数を計算すると、 $2.05 \times 10^{-10} \text{ mV}^{-2}$ であった。この値は、ニトロベンゼンの60倍もの大きさに相当する。

[0030] 次に、電気複屈折の応答時間を評価した。図11は、293 Kにおいて観測された高分子安定化BPの光スイッチング曲線である。得られた曲線から評価した応答時間は、立ち上がりが $147 \mu\text{s}$  ( $\beta=0.43$ )及び立ち下がりが $23 \mu\text{s}$  ( $\beta=0.53$ )であった。

#### 図面の簡単な説明

[0031] [図1]カライルドーパントであるZLI-4572及びCB15の化学構造を示す図である。

[図2]カライルドーパントであるfuro[3,2-b]furan構造を有する誘導体の化学構造を示す図である。

[図3]本発明の光学変調素子の構造の一例を示す図である。

[図4]光学リタデーションに対する電界の影響を示す図である。

[図5]応答時間に対する温度の影響を示す図である。

[図6]高分子安定化BP( $\alpha=6.5 \text{ mol\%}$ )の電界存在下における反射スペクトルを示す図

である(実施例1)。BP格子の(110)回折ピークは480 nm近傍に観測された。

[図7](光重合性モノマー/液晶)複合系における反射スペクトルの温度依存性を示す図である(実施例2)。

[図8]調製した(高分子ネットワーク/液晶)複合系における反射スペクトルの温度依存性を示す図である(実施例2)。

[図9]調製した高分子安定化BPの電界印加前後における偏光顕微鏡観察像を示す図である(実施例2)。(a)  $0 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ , (b)  $4.9 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$

[図10]単色光源(530 nm)を用い測定したリタデーションを、印加電界の二乗に対してプロットした図である(実施例2)。

[図11]293 Kにおいて観測された高分子安定化BPの光スイッチング曲線を示す図である(実施例2)。

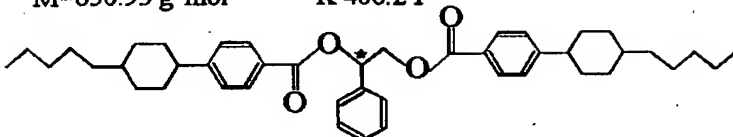
### 請求の範囲

- [1] 一対の透明基板に挟持された高分子安定化ブルー相液晶から成る液晶表示素子であって、該高分子安定化ブルー相液晶がコレステリック相と等方相の間で青色相を発現し得る低分子液晶と該低分子液晶中に形成された高分子ネットワークとから成り、電界を該基板に平行に印加することを特徴とする液晶表示素子。
- [2] 前記高分子安定化ブルー相液晶がカイルドーパントを含み、該高分子安定化ブルー相液晶に対するカイルドーパントの量が、該高分子安定化ブルー相液晶の回折波長が可視領域(380〜750nm)外であるように調整されたことを特徴とする請求項1に記載の液晶表示素子。
- [3] 前記電界が、一方の透明基板面に相互に組み込まれた櫛歯型の2つの電極により印加される請求項1又は2に記載の液晶表示素子。
- [4] 前記電界を、一方の基板面内にTFTと共通電極を組み込み、前記TFTのオン・オフによって、入力信号に応じた電界としてTFT電極と共通電極の間に印加することと特徴とする請求項1又は2の液晶表示素子。
- [5] コレステリック相と等方相の間で青色相を発現し得る低分子液晶と、該低分子液晶中に形成された高分子ネットワークであって非液晶性のモノマーが架橋剤とともに重合することにより形成された高分子ネットワークとから成る複合系液晶組成物の青色相から構成された高分子安定化ブルー相液晶であって、該高分子安定化ブルー相液晶がカイルドーパントを含み、該高分子安定化ブルー相液晶に対するカイルドーパントの量が、該高分子安定化ブルー相液晶の回折波長が可視領域(380〜750nm)外であるように調整されたことを特徴とする高分子安定化ブルー相液晶。

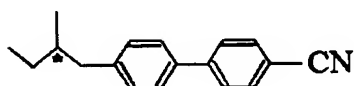
[図1]

**Chiral dopant ZLI-4572**M=650.93 g·mol<sup>-1</sup>

K 406.2 I

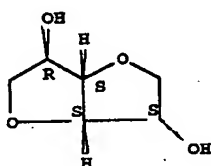
**Chiral dopant CB15**M=249.35 g·mol<sup>-1</sup>

K 277.0 Ch (247.0) I



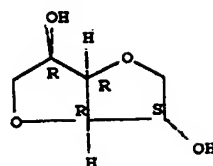
[図2]

(a)



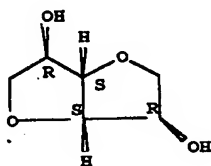
L-Glucitol, 1,4:3,6-dianhydro- (9CI)

(b)



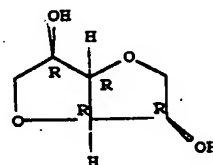
Glucitol, 1,4:3,6-dianhydro-, DL- (8CI)

(c)



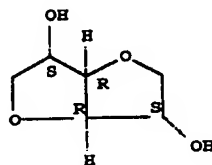
D-Iditol, 1,4:3,6-dianhydro- (9CI)

(d)



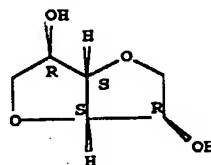
Mannitol, 1,4:3,6-dianhydro- (6CI,7CI,8CI,9CI)

(e)



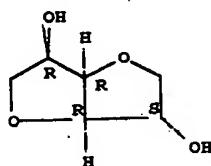
L-Iditol, 1,4:3,6-dianhydro- (9CI)

(f)



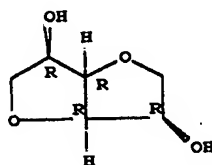
Iditol, 1,4:3,6-dianhydro- (6CI,7CI,8CI,9CI)

(g)



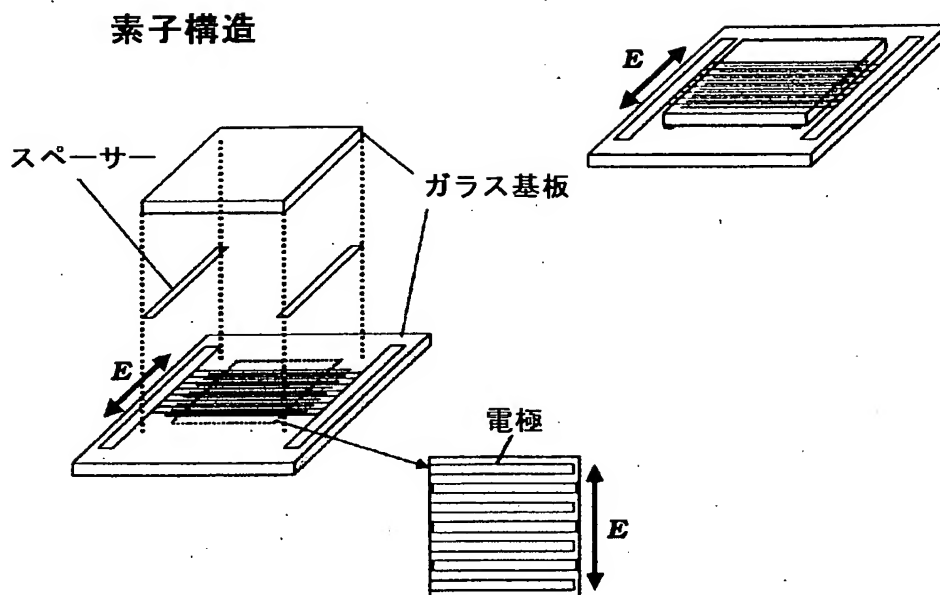
D-Glucitol, 1,4:3,6-dianhydro- (9CI)

(h)

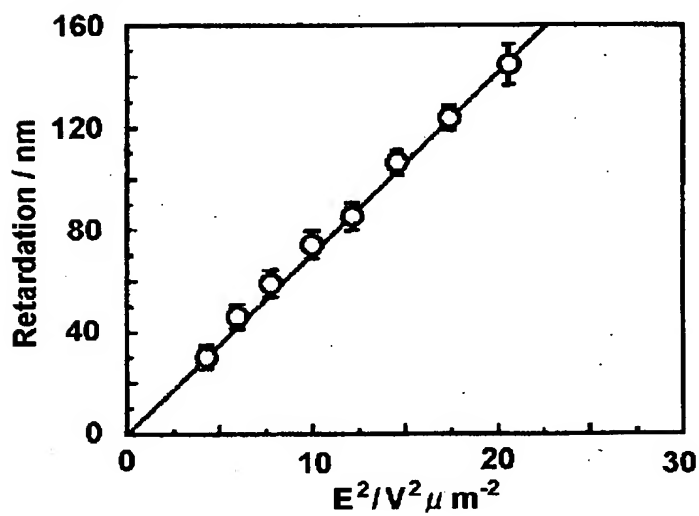


D-Mannitol, 1,4:3,6-dianhydro- (9CI)

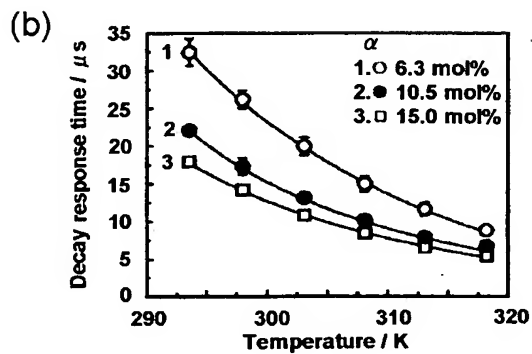
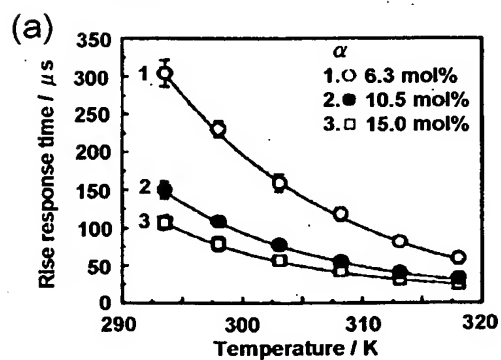
[図3]



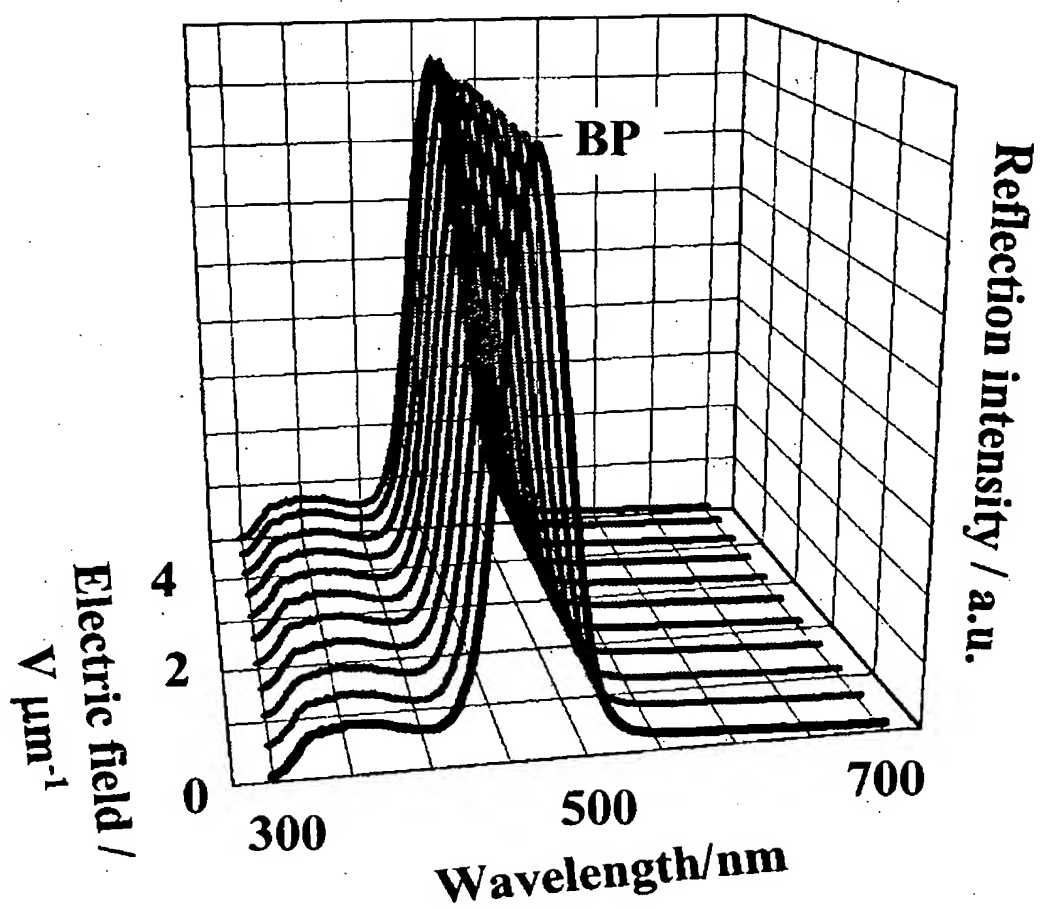
[図4]



[図5]

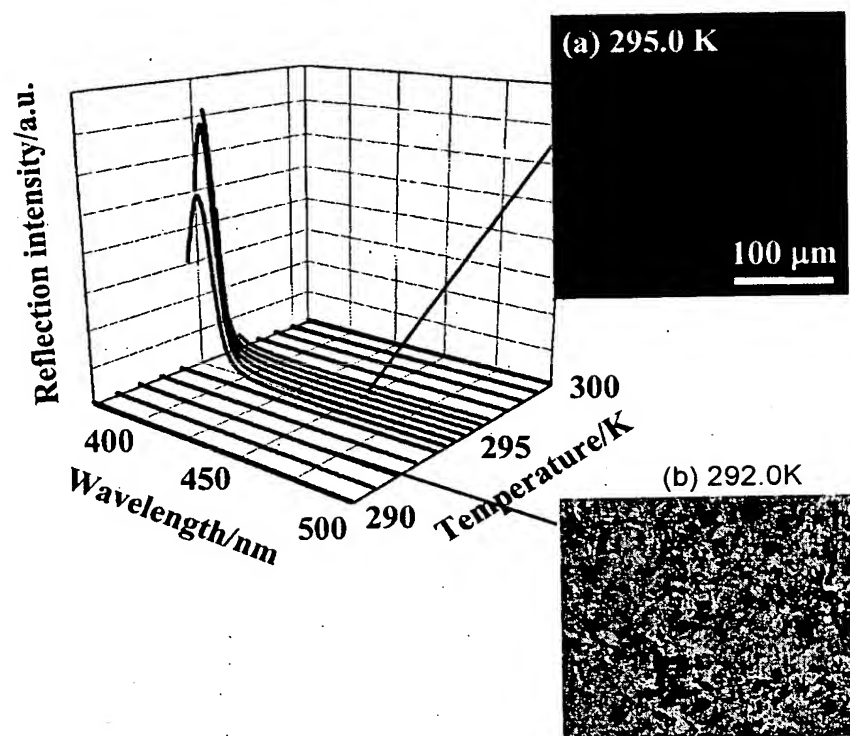


[図6]

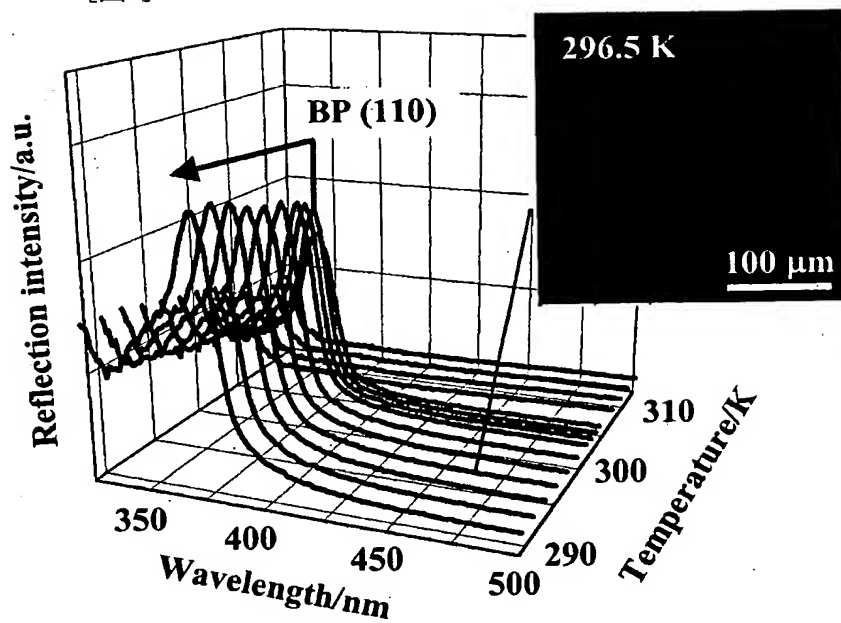




[図7]

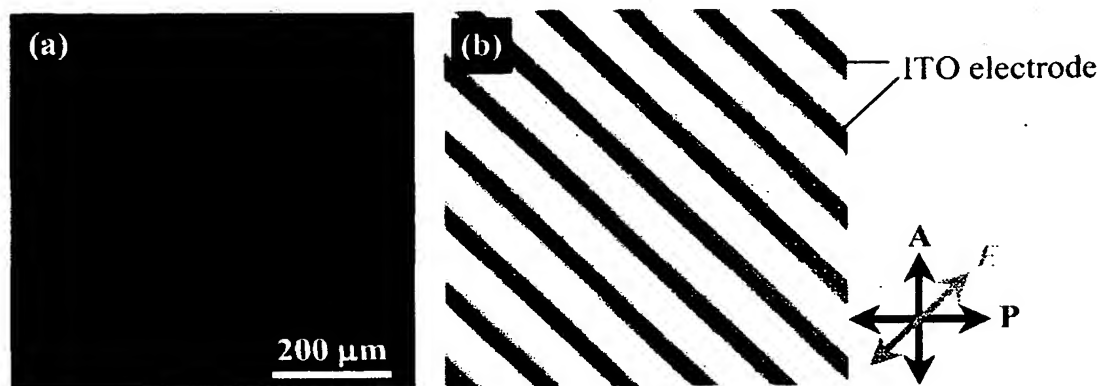


[図8]

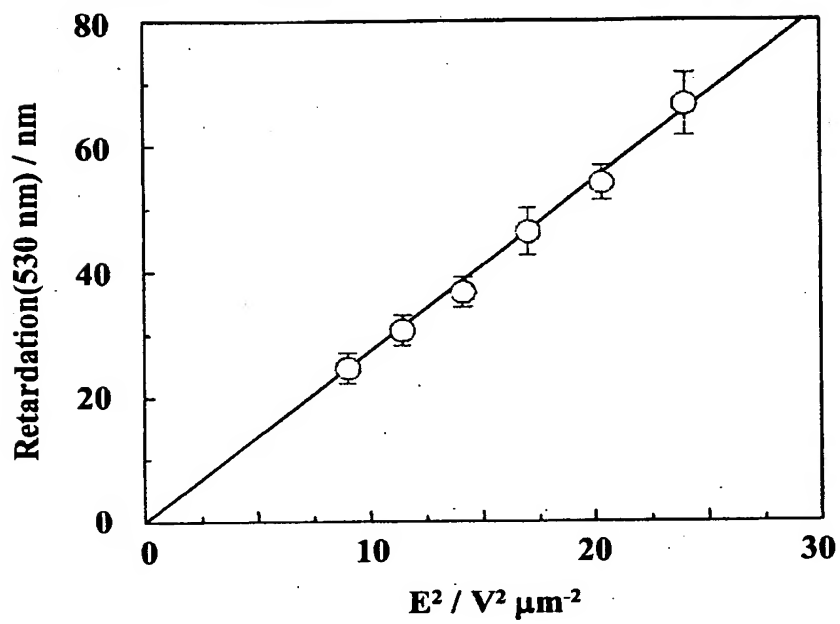


5/6

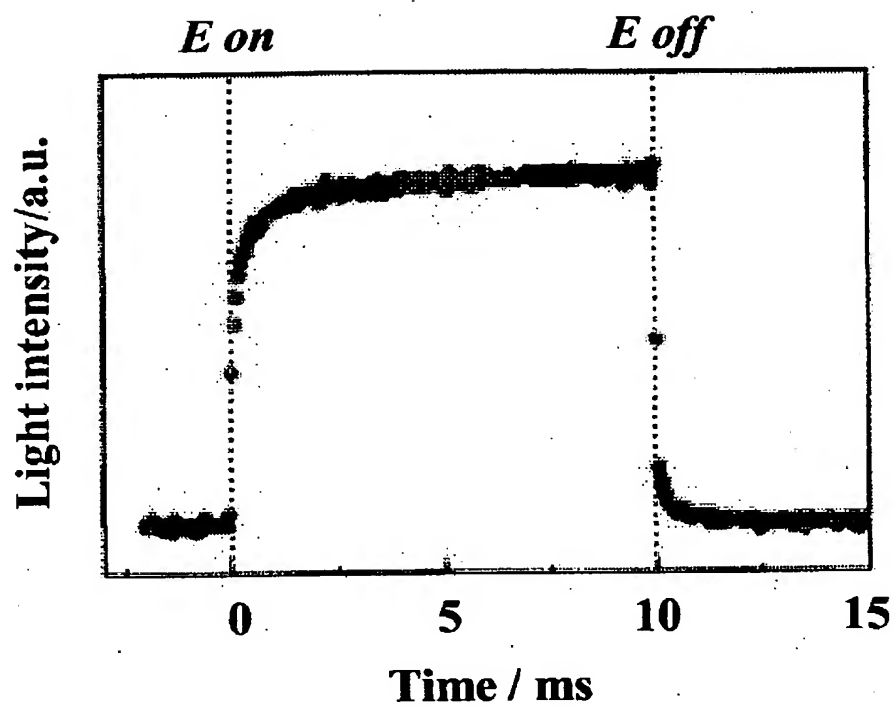
[図9]



[図10]



[図11]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004481

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C09K19/54, G02F1/13, G02F1/1334, G02F1/1343

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09K19/00-19/60, G02F1/13-1/141

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-327966 A (Japan Science and Technology Corp.), 19 November, 2003 (19.11.03), Claims 1 to 5; Par. No. [0027] (Family: none)	1-5
Y	JP 2003-167239 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 13 June, 2003 (13.06.03), Claim 7; Par. No. [0027] (Family: none)	1-4
Y	JP 2002-372605 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 26 December, 2002 (26.12.02), Par. Nos. [0096], [0101] & WO 2002/103415 A1 & US 2003/231394 A1 & EP 1398650 A1	2-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 June, 2005 (06.06.05)Date of mailing of the international search report  
21 June, 2005 (21.06.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.